

3/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010713745

WPI Acc No: 1996-210700/199622

XRAM Acc No: C96-067323

**Biodegradable sausage casings - based on thermoplastic starch, and are suitable for all types of sausage, and are simple to make from renewable resources**

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH )

Inventor: BEISSEL D; GROLIG G; HAMMER K

Number of Countries: 014 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 709030	A1	19960501	EP 95116658	A	19951023	199622 B
DE 4438961	A1	19960502	DE 4438961	A	19941031	199623
JP 8228666	A	19960910	JP 95283358	A	19951031	199646
US 5928737	A	19990727	US 95548868	A	19951026	199936
EP 709030	B1	19990825	EP 95116658	A	19951023	199939
DE 59506682	G	19990930	DE 506682	A	19951023	199946
			EP 95116658	A	19951023	
ES 2137433	T3	19991216	EP 95116658	A	19951023	200006

Priority Applications (No Type Date): DE 4438961 A 19941031

Cited Patents: Jnl.Ref; EP 400484; EP 471306; FR 1260250; FR 1333576; FR 1436576; GB 1544155; JP 52070039; JP 74059158; US 3497584; WO 9001878; WO 9005161

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 709030	A1	G	7	A22C-013/00	
				Designated States (Regional):	AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
ES 2137433	T3			A22C-013/00	Based on patent EP 709030
DE 4438961	A1		4	A22C-013/00	
JP 8228666	A		4	A22C-013/00	
EP 709030	B1	G		A22C-013/00	
				Designated States (Regional):	AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
DE 59506682	G			A22C-013/00	Based on patent EP 709030
US 5928737	A			A22C-013/00	

Abstract (Basic): EP 709030 A

Use of thermoplastic starch (I) in sausage casing is new.

Also claimed are: (1) casings for raw sausage, comprising (I) together with 5-30 wt.% fibre reinforcement, 3-25 wt.% protein and 2-15 wt.% crosslinking agent; (2) casings for cooked sausage (bruehwurst and kochschinken), comprising (I) together with 3-25 wt.% fibre reinforcement; and (3) fibre-free transparent sausage casings comprising (I) together with 5-70 wt.% alginate, chitosan, extrudable cellulose derivs. and/or proteins.

Further claimed is a process for producing the casings of (1)-(3), comprising mixing (I) and the other components in an extruder, extruding the mixt. through an annular die at 100-140 deg.C for form a tube, inflating the tube, and stretching the tube to give a 2- to 10-fold area increase.

ADVANTAGE - The casings are suitable for all types of sausage, are simple to make from renewable resources and are biodegradable.

Dwg.0/0

Title Terms: BIODEGRADABLE; SAUSAGE; CASING; BASED; THERMOPLASTIC; STARCH; SUIT; TYPE; SAUSAGE; SIMPLE; RENEW; RESOURCE

Derwent Class: A11; A32; A97; D12

International Patent Class (Main): A22C-013/00

International Patent Class (Additional): A22C-011/00; B65D-037/00;

C08J-003/18; C08J-005/18; C08J-007/04; C08L-003/02

File Segment: CPI

This Page Blank (uspto)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 709 030 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

**01.05.1996 Patentblatt 1996/18**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **A22C 13/00**

(21) Anmeldenummer: **95116658.6**

(22) Anmeldetag: **23.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorität: **31.10.1994 DE 4438961**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**D-65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Hammer, Klaus-Dieter, Dr.**  
**D-55120 Mainz (DE)**
- **Grolig, Gerhard, Dr.**  
**D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE)**
- **Beissel, Dieter**  
**D-65203 Wiesbaden (DE)**

(54) **Wursthüllen aus thermoplastischer Stärke und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke für Wursthüllen sowie ein Extrusionsverfahren zu ihrer Herstellung.

**EP 0 709 030 A1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine schlauchförmige Wursthülle sowie ein Extrusionsverfahren zu ihrer Herstellung.

Bedeutung erlangten bei der Wurstherstellung praktisch nur die Kollagendärme (= Hautfaserdärme), die Cellulosehydratdärme und die Därme aus synthetischen Polymeren. Letztere bestehen allgemein aus Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyvinylidenchlorid-Mischpolymerisaten. Andere Kunstdärme, wie Därme aus eiweiß- oder acrylatbeschichtetem Gewebe, sind kaum erwähnenswert.

Kollagen- und Cellulosehydratdärme haben den Vorteil, daß sie aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, biologisch abbaubar und damit kompostierbar sind. Die Verfahren zu ihrer Herstellung sind jedoch allgemein sehr aufwendig und umweltbelastend. So stellt man beispielsweise Kunstdärme auf der Basis von Cellulosehydrat nach dem Viskoseverfahren her, bei dem Natronlauge und Schwefelkohlenstoff verwendet werden.

Die aus synthetischen Polymeren hergestellten Därme lassen sich einfach und preiswert durch Extrusion herstellen, aber sie sind nicht biologisch abbaubar und müssen daher aufwendig entsorgt werden.

Es bestand somit die Aufgabe, eine Wursthülle zur Verfügung zu stellen, die die Vorteile der bekannten Hüllen in sich vereinigt. Sie sollte für alle Wursttypen geeignet, aus nachwachsenden Rohstoffen einfach und umweltfreundlich herstellbar und biologisch abbaubar sein.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke.

Natürliche Stärke, wie Kartoffel-, Mais- oder Getreidestärke, besteht aus Makromolekülen und ist sehr inhomogen. Die Makromoleküle liegen in Form einer  $\alpha$ -Helix vor. Beim Erhitzen zersetzt sich die natürliche Stärke bevor sie die Schmelztemperatur erreicht. Wird vorher Wasser hinzugefügt, erhält man eine thermoplastisch verarbeitbare Masse. Da Wasser aufgrund des niedrigen Siedepunkts verfahrenstechnisch nicht so günstig ist, sind Zuschlagstoffe wie Glycerin, Ethylenglykol oder Propylenglykol besser geeignet, da sie einen höheren Siedepunkt haben. Der Anteil dieser Zuschlagstoffe sollte mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der trockenen Stärke, betragen.

Thermoplastische Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie daraus hergestellte Formkörper sind aus den WO 90/05161 und 90/10019 bekannt. Als Verwendungszwecke wurden angegeben: Füllstoff oder Formulierungshilfsstoff in thermoplastischen und duroplastischen Polymeren oder Trägermaterial für Wirkstoffe, wie Pharmawirkstoffe, oder Reagenzien, wie Flockierungsmittel für Abwässer. Extrudierte Folien aus thermoplastischer Stärke sollen in einer wasserarmen Umgebung oder auf einer wasserdurchlässigen Unter-

lage ausgelegt werden und Wasser binden. Dadurch soll in wüstenähnlichen Gegenden die Bewässerung des Bodens effizienter gestaltet werden. Es gab bisher keinerlei Hinweis, daß die thermoplastische Stärke zur Herstellung von Wursthüllen geeignet sein könnte, noch dazu solchen, die einen weiten Anwendungsbereich abdecken.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Wursthüllen dient die thermoplastische Stärke, die in den genannten WO-Schriften offenbart ist. Diese Stärke liegt allgemein als Granulat oder in Form von Kügelchen vor. Es ist entscheidend für die Herstellung von Wursthüllen mit optimalen Eigenschaften, daß die natürliche Stärke unter Aufhebung der  $\alpha$ -Helix-Struktur in den amorphen Zustand überführt wird. Das gelingt beispielsweise durch Erhitzen und mechanisches Mischen, zweckmäßig in einem Kneiter oder in einem Ein- oder Zweischnecken-Extruder. Um ein Schmelzen der Stärke unterhalb der Zersetzungstemperatur zu erreichen, werden die bekannten Plastifizierungsmittel, wie Wasser, Butan-1,3-diol, Glycerin, Diglycerin, N,N-Dimethyl-harnstoff, Sorbit oder Citrat, verwendet.

Beim Plastifizieren mit Wasser wird dieses in einem Anteil von etwa 15 bis 25 Gew.-%, bevorzugt etwa 17 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der plastifizierten Stärke, verwendet. Die Temperatur sollte etwa 100 bis 130 °C betragen. Beim Plastifizieren mit Glycerin reicht ein Anteil von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 16 Gew.-%, aus, wiederum jeweils bezogen auf das Gewicht der Stärke. Die Temperatur liegt in diesem Fall zweckmäßig etwas höher. Günstig sind 150 bis 170 °C. Der kristalline Anteil sollte in der thermoplastischen Stärke auf jeden Fall weniger als 5 Gew.-% betragen.

Um die Hüllen den verschiedenen Wursttypen anzupassen, werden der granulierten thermoplastischen Stärke geeignete Stoffe hinzugefügt. Das sind insbesondere Fasern, die die mechanische Festigkeit erhöhen. Solche Wursthüllen sind neu und Teil der vorliegenden Erfindung.

Hüllen für Rohwurst enthalten zweckmäßig neben der thermoplastischen Stärke

5 bis 30 Gew.-%,	bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, Faser- verstärkung, bevorzugt Baumwoll- kämmlinge,
3 bis 25 Gew.-%,	bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, Protein, bevorzugt Gelatine, Casein oder Weizenprotein, und
2 bis 15 Gew.-%,	bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, Vernet- zungsmittel, bevorzugt eine Dicar- bonsäure, einen Dialdehyd, ein Diisocyanat oder ein Diepoxid.

Diese und auch die folgenden Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gewicht der plastifizierten Stärke (Gesamtgewicht von Stärke + Plastifizierungsmittel).

Um den Anforderungen für Brüh- und Kochwurst bzw. -schinken zu genügen, ist eine Faserverstärkung notwendig. Dafür eignen sich besonders Baumwoll-Lin-

ters, synthetische Fasern oder Regeneratfasern (= Fasern aus regenerierter Cellulose). Der Anteil der Faserverstärkung beträgt allgemein 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

Eine weitere Qualitätsverbesserung - je nach Anwendungsbereich - läßt sich durch zusätzliche synthetische Polymere, bevorzugt weiche und zähe Polyamide, Polyester, Polyolefine, Ethylen/Acrylsäureethylester/Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) erzielen. Die Polyolefine sind bevorzugt Hochdruckpolyethylene oder Polypropylene. Der Anteil der synthetischen Polymere beträgt zweckmäßig 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%. Vernetzungsmittel steigern die Wasserbeständigkeit. Deren Anteil beträgt bei den Hüllen für Brühwurst und Kochschinken 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind bereits bei den Rohwursthüllen genannt. Gleitmittel können die Extrusion erleichtern. Hierfür sind insbesondere die bereits in der oben genannten WO 90/05161 offenbarten tierischen oder pflanzlichen Fette oder Lecithine geeignet. Gleitmittel verbessern die Schälbarkeit und ebenfalls die Wasserbeständigkeit. Ihr Anteil beträgt allgemein 2 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%.

Faserfreie, transparente Hüllen enthalten zweckmäßig neben der thermoplastischen Stärke Alginat, Chitosan, extrudierbare Cellulose-Derivate (bevorzugt Celluloseacetat oder -propionat) und/oder Proteine (bevorzugt Gelatine). Die zusätzlichen Bestandteile haben einen Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%. Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität sowie der Wasser- und Kochbeständigkeit können zusätzlich die oben genannten Vernetzungsmittel in einem Anteil von 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, vorhanden sein. Die Geschmeidigkeit der verstreckten Wursthülle kann noch mit einem Weichmacher, bevorzugt Glycerin oder Citronensäureester, verbessert werden. Der Anteil des hinzugefügten Weichmachers beträgt 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%.

Ein Verfahren zur Herstellung der Wursthüllen auf Stärkebasis ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus thermoplastischer Stärke und den übrigen Bestandteilen mit Hilfe eines Extruders, vorzugsweise eines Ein- oder Zweischnecken-Extruders, und einer daran angeschlossenen Ringdüse, die auf 100 bis 140 °C, bevorzugt 105 bis 120 °C, erhitzt ist, zu einer schlauchförmigen Hülle geformt, diese dann aufgeblasen und im Verhältnis 1:2 bis 1:10, bevorzugt 1:3 bis 1:5, jeweils bezogen auf die Fläche, verstreckt wird. In dem Extruder bildet sich dabei eine homogene Schmelze. Während des Verstreckens durch Blasformen wird die Hülle vorzugsweise mit Luft aufgeblasen.

In einem weiteren Schritt kann anschließend innen und/oder außen eine Imprägnierung oder Beschichtung aufgebracht werden. Sie dient insbesondere zur Verbesserung der Bräthftung oder zur Erhöhung der Schimmelresistenz.

Die Wursthüllen auf Stärkebasis weisen alle positiven Eigenschaften der Cellulosehydrathüllen auf. Die von den Cellulosehydrathüllen bekannten Imprägnierungen oder Beschichtungen sind allgemein auch für die Stärkehüllen geeignet. Insbesondere können auch Schichten aufgebracht werden, die als Barriere für Sauerstoff und/oder Wasserdampf wirken. Die Stärkehüllen lassen sich dadurch allen wichtigen Wursttypen anpassen.

#### Herstellung der thermoplastischen Stärke

100 kg Kartoffelstärke wurden im Vakuum getrocknet bis der Wassergehalt weniger als 0,3 Gew.-% betrug. Die Stärke wurde dann mit 50 kg Glycerin (99 gew.-%ig) in einem Knetter bei einer Temperatur von 160 bis 190 °C vermischt. Zur Aufhebung der Helixstruktur wurde die dabei erzeugte Schmelze etwa 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 170 °C gehalten. Danach wurde sie extrudiert und granuliert. Die Stärke blieb in dem Granulat auch nach längerer Lagerung fast vollständig amorph.

#### Beispiel 1

Zur Herstellung einer Rohwursthülle mit Faserverstärkung wurden

75,0 kg	des oben beschreibenden Granulats (50 kg Stärke + 25 kg Glycerin) mit
10,0 kg	Baumwoll-Linters,
10,0 kg	Gelatine,
2,5 kg	Adipinsäure und
2,5 kg	Sonnenblumenöl

vermischt, bei 110 bis 120 °C extrudiert und im Verhältnis 1:8, bezogen auf die Fläche, längs- und querverstreckt. Auf diese Weise erhielt man einen Schlauch vom Kaliber 60 (= 60 mm) mit einer Wanddicke von 90 µm.

Der Schlauch wurde dann flachgedrückt, aufgewickelt und anschließend zu Raupen aufgestockt oder zu einseitig abgebundenen Abschnitten konfektioniert.

Um die mechanischen Eigenschaften der Hülle zu testen, wurde sie gewässert und einer Druckprobe unterzogen. Sie platzte erst bei einem Druck von 65 bis 72 kPa (Platzdruck). Die statische Dehnung bei 21 kPa lag bei 65 bis 75 mm.

Um die Anwendbarkeit zu testen, wurden die Hüllen mit Salamibrät gefüllt und dem üblichen Reifungsvorgang unterzogen. Während des Reifens löste sich die Hülle nicht vom Brät, d.h. es kam nicht zum sogenannten "Abstellen" der Hülle. Die Schälbarkeit der gereiften Salami wurde mit "2" beurteilt (Notenskala von 1 bis 6; 1 = sehr gute Schälbarkeit, 6 = nicht mehr schälbar).

#### Beispiel 2

Zur Herstellung einer Hülle für Brüh- und Kochwurst bzw. -schinken wurden

75,0 kg des oben beschriebenen Granulats mit  
 7,5 kg Baumwoll-Linters,  
 20,0 kg eines weichen, geschmeidigen Copoly-  
 amids,  
 5,0 kg Glyoxal und  
 7,5 kg Lecithin

gemischt. Das Gemisch wurde durch etwa halbstündi-  
 ges Kneten bei 185 °C homogenisiert und dann durch  
 eine Ringdüse für Kaliber 60 extrudiert. Durch Blasfor-  
 men wurde die schlauchförmige Hülle dann im Verhältnis  
 1:6 (bezogen auf die Fläche) längs- und querverstreckt.  
 Die Wandstärke des verstreckten Schlauches betrug 85  
 µm. Der Platzdruck der gewässerten Hüllen lag bei 72  
 kPa, die statische Dehnung bei 21 kPa bei 68 mm.

Ein gewässertes, einseitig abgebandenes Stück der  
 Hülle wurde dann mit Fleischwurstbrät gefüllt. Die Hülle  
 ließ sich von der wie üblich gebrühten und geräucherten  
 Wurst problemlos abziehen.

### Beispiel 3

Zur Herstellung einer faserfreien, transparenten  
 Wursthülle wurden

75,0 kg des oben beschriebenen Granulats mit  
 20,0 kg Gelatine,  
 10,0 kg Chitosan,  
 7,5 kg Glyoxal,  
 5,0 kg Acetylcitronensäure-triethylester <sup>(R)</sup>Citro-  
 flex A4) und  
 2,5 kg Lecithin

gemischt, in einem Extruder bei 178 °C zu einer homo-  
 genen Schmelze verarbeitet und durch eine Ringdüse  
 für Kaliber 75 extrudiert. Die schlauchförmige Hülle  
 wurde dann durch Blasverformen im Verhältnis 1:8  
 (bezogen auf die Fläche) längs- und querverstreckt,  
 anschließend flachgedrückt und aufgewickelt. Die  
 Wandstärke der verstreckten Hülle betrug 108 µm. Der  
 Platzdruck der gewässerten Hülle lag bei 30 kPa. Die  
 statische Dehnung bei 15 kPa betrug 88 bis 92 mm.

Einseitig abgebandene Abschnitte der schlauchfö-  
 rigen Hülle wurden mit Bierwurstbrät gefüllt. Nach dem  
 Brühen und Räuchern ließ sich die Hülle gut vom Brät  
 abschälen.

### Beispiel 4

Eine faserfreie Hülle ließ sich auch mit Stärke her-  
 stellen, die mit Wasser anstelle von Glycerin plastifiziert  
 war. Dazu wurden

100,0 kg Kartoffelstärke mit  
 7,0 kg Wasser,  
 1,0 kg Sonnenblumenöl und  
 0,5 kg Lecithin

gemischt. Das Gemisch wurde in einem Kneiter bei 165  
 °C geschmolzen und 1 Stunde lang homogenisiert.  
 Danach wurde die Schmelze extrudiert und granuliert.

5 60,0 kg des so hergestellten Granulats wurden dann  
 mit  
 10,0 kg Gelatine,  
 10,0 kg Chitosan,  
 10,0 kg Glycerin,  
 10 7,5 kg Glyoxal und  
 5,0 kg Sonnenblumenöl

vermischt. Das Gemisch wurde mit Hilfe eines Extruders  
 in eine homogene Schmelze verwandelt und durch eine  
 Ringdüse für Kaliber 80 extrudiert. Durch Blasverformen  
 im Verhältnis 1:6 (bezogen auf die Fläche) wurde die  
 schlauchförmige Hülle dann längs- und querverstreckt.  
 Anschließend wurde die Hülle flachgelegt und aufgerollt.  
 Die Wandstärke der verstreckten Hülle betrug 95 µm.  
 Der Platzdruck der gewässerten Hülle lag bei 22 kPa.  
 Die statische Dehnung bei 15 kPa lag bei 95 bis 100 mm.  
 Einseitig abgebandene Teilstücke der Hülle wurden  
 mit Dauerwurstbrät gefüllt. Die Würste reiften einwand-  
 frei und ließen sich gut schälen.

25

### Patentansprüche

1. Verwendung von thermoplastisch verarbeitbarer  
 Stärke in Wursthüllen.
2. Hülle für Rohwurst auf der Basis von thermoplasti-  
 scher Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
 neben thermoplastischer Stärke  
 5 bis 30 Gew.-% Faserverstärkung,  
 3 bis 25 Gew.-% Protein und  
 2 bis 15 Gew.-% Vernetzungsmittel  
 enthält.
3. Hülle für Brühwurst und Kochschinken auf der Basis  
 von thermoplastischer Stärke, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß sie neben thermoplastischer Stärke 3  
 bis 25 Gew.-% einer Faserverstärkung enthält.
4. Hülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
 daß sie zusätzlich synthetische Polymere, Vernet-  
 zungsmittel und/oder Gleitmittel enthält.
5. Hülle gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
 daß der Anteil der synthetischen Polymere 5 bis 50  
 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, der Anteil der  
 Vernetzungsmittel 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis  
 12 Gew.-% und der Anteil der Gleitmittel 2 bis 12  
 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, beträgt.
- 55 6. Faserfreie, transparente Wursthülle auf der Basis  
 thermoplastischer Stärke, dadurch gekennzeichnet,  
 daß sie neben thermoplastischer Stärke Alginat,  
 Chitosan, extrudierbare Cellulose-Derivate

und/oder Proteine in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, enthält.

7. Hülle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Vernetzungsmittel in einem Anteil von 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, und/oder Weichmacher in einem Anteil von 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, enthält. 5
8. Verfahren zur Herstellung der Wursthüllen gemäß den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus thermoplastischer Stärke und den übrigen Bestandteilen mit Hilfe eines Extruders und einer daran angeschlossenen Ringdüse, die auf 100 bis 140 °C erhitzt ist, zu einer schlauchförmigen Hülle geformt werden, diese dann aufgeblasen und im Verhältnis 1:2 bis 1:10, jeweils bezogen auf die Fläche, verstreckt wird. 10 15
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die schlauchförmige Hülle im Verhältnis 1:3 bis 1:5, jeweils bezogen auf die Fläche, verstreckt wird. 20
10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf die verstreckten Wursthüllen innen und/oder außen eine Imprägnierung oder Beschichtung aufgebracht wird. 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 6658

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	FR-A-1 260 250 (SOCIETE CIVILE DES PRODUITS LIFINE) * das ganze Dokument *	1-10	A22C13/00
X	EP-A-0 400 484 (MITSUBISHU RAYON CO., LTD.) * das ganze Dokument *	1-10	
D,Y	WO-A-90 05161 (TOMKA) * Seite 1, Absatz 1 * * Seite 1, Absatz 4 - Seite 2, Absatz 1 * * Seite 11, Absatz 2; Ansprüche 1-35 *	1-10	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 7730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 77-52921Y & JP-A-52 070 039 (SUMITOMO BAKELITE KK) , 10.Juni 1977 * Zusammenfassung *	1-10	
Y	GB-A-1 544 155 (FUJI OIL COMPANY) * das ganze Dokument *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	FR-A-1 436 576 (UNILEVER N.V.) * das ganze Dokument *	1	A22C
A	EP-A-0 471 306 (MUNK, WERNER GEORG ) * Ansprüche 1-26 *	1	
A	FR-A-1 333 576 (M. B. LOISEAU) * Seite 2, Spalte 2 *	1	
A	US-A-3 497 584 (D. J. BRIDGEFORD) * Ansprüche 1-8 *	1	
A	WO-A-90 01878 (BALDAUF) * Ansprüche 1-7 *	1	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28.November 1995	Prüfer Permentier, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.92) (P04/C03)





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 6658

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 23, 9.Dezember 1974 Columbus, Ohio, US; abstract no. 150746j, 'PROTEIN FILM FOR SAUSAGE CASING' Seite 419; Spalte 2; * Zusammenfassung * &amp; JP-A-74 059 158 (NIHON KOYU CO., LTD.) 8.Juni 1974</p> <p>-----</p>	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28.November 1995	Prüfer Permentier, W
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	

EPO FORM 1503 (03.82) (PwC03)

This Page Blank (uspto)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 709 030 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

01.05.1996 Patentblatt 1996/18

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **A22C 13/00**

(21) Anmeldenummer: 95116658.6

(22) Anmeldetag: 23.10.1995

941K069

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 31.10.1994 DE 4438961

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Hammer, Klaus-Dieter, Dr.  
D-55120 Mainz (DE)
- Grollg, Gerhard, Dr.  
D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE)
- Beissel, Dieter  
D-65203 Wiesbaden (DE)

(54) **Wursthüllen aus thermoplastischer Stärke und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke für Wursthüllen sowie ein Extrusionsverfahren zu ihrer Herstellung.

= US - Ser. No. 08/548,868 noch nicht est.

EP 0 709 030 A1

This Page Blank (uspto)

94/KO69

WL-Dr.P.-wf

Sausage casings made of thermoplastic starch and process for the production thereof

- 5 The present invention relates to a tubular sausage casing and to an extrusion process for the production thereof.

In sausage production, virtually only the collagen casings (= membrane fibrous casings), the cellulose hydrate casings and casings made of synthetic polymers have achieved importance. The latter generally comprise  
10 polyamide, polyethylene, polypropylene, poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate) or poly(vinylidene chloride) copolymers. Other synthetic casings, such as casings made of protein- or acrylate-coated fabric are scarcely worthy of mention.  
15

Collagen casings and cellulose hydrate casings have the advantage that they are produced from renewable raw materials, are biodegradable and thus can be composted. The processes for their production, however, are generally highly complex and environmentally polluting. Thus,  
20 for example, synthetic casings based on cellulose hydrate are produced by the viscose process, in which sodium hydroxide solution and carbon disulfide are used.

The casings produced from synthetic polymers can be  
25 produced simply and inexpensively by extrusion, but they are not biodegradable and must therefore be disposed of in a complex manner.

The object was therefore to provide a sausage casing which combines in itself the advantages of the known casings. It should be suitable for all sausage types, it  
30 should be producible simply and in an environmentally friendly manner from renewable raw materials and be

biodegradable.

The object has been achieved by the use of starch which can be processed like a thermoplastic.

5 Natural starch, such as potato starch, corn starch or  
cereal starch, is composed of macromolecules and is  
highly inhomogeneous. The macromolecules occur in the  
form of  $\alpha$ -helix. On heating, the natural starch decom-  
poses before it reaches the melting temperature. If water  
is added in advance, a composition which can be processed  
10 like a thermoplastic is obtained. Since water, because of  
its low boiling point, is not so expedient in processing  
terms, additives such as glycerol, ethylene glycol or  
propylene glycol are more suitable, since they have a  
higher boiling point. The proportion of these additives  
15 should be at least 5 % by weight, based on the weight of  
the dry starch.

Thermoplastic starch, process for the production thereof  
and shaped bodies produced therefrom are disclosed by  
WO 90/05161 and 90/10019. The applications specified  
20 were: filler or formulation aid in thermoplastics and  
thermosets or support material for active compounds, such  
as pharmaceutical active compounds, or reagents such as  
flocculents for waste water. It is stated that extruded  
films of thermoplastic starch can be laid out in a low-  
25 water environment or on a water-permeable underlay and  
bind water. This is said to improve the efficiency of  
soil irrigation in arid regions. There has been no  
previous indication that thermoplastic starch could be  
suitable for the production of sausage casings, espe-  
30 cially those which cover a broad field of application.

The starting material used for the production of the  
sausage casings is thermoplastic starch which is  
disclosed in the said WO publications. This starch  
generally occurs as granules or in the form of beads. It  
35 is critical for the production of sausage casings having

optimal properties that the natural starch is converted into the amorphous state with abolition of the  $\alpha$ -helix structure. This is successfully achieved, for example, by heating and mechanical mixing, expediently in a kneader or in a single- or twin-screw extruder. In order to achieve melting of the starch below the decomposition temperature, the known plasticizers such as water, butane-1,3-diol, glycerol, diglycerol, N,N-dimethylurea, sorbitol or citrate are used.

When water is used as plasticizer, this is used in an amount of about 15 to 25 % by weight, preferably about 17 % by weight, based in each case on the weight of the plasticized starch. The temperature should be about 100 to 130°C. When glycerol is used as plasticizer, an amount of 0.5 to 20 % by weight, preferably 8 to 16 % by weight, is sufficient, again based on the weight of the starch in each case. The temperature in this case is expediently somewhat higher. 150 to 170°C is favorable. The crystalline proportion in the thermoplastic starch should at any event be less than 5 % by weight.

In order to adapt the casings to the various sausage types, suitable substances are added to the granulated thermoplastic starch. These are in particular fibers which increase the mechanical strength. Such sausage casings are novel and are part of the present invention.

Casings for raw sausage, in addition to the thermoplastic starch, expediently contain

5 to 30 % by weight,	preferably 10 to 20 % by weight,
	fiber reinforcement, preferably
	cotton combings,
3 to 25 % by weight,	preferably 5 to 15 % by weight,
	protein, preferably gelatin,
	casein or wheat protein, and
2 to 15 % by weight,	preferably 3 to 10 % by weight,
	crosslinker, preferably a

dicarboxylic acid, a dialdehyde,  
a diisocyanate or a diepoxide.

These and also the following figures in % by weight  
relate to the weight of the plasticized starch (total  
5 weight of starch + plasticizer).

In order to satisfy the requirements for scalded-meat  
sausage and cooked-meat sausage and cooked ham, fiber  
reinforcement is necessary. Cotton linters, synthetic  
fibers or regenerated fibers (= fibers from regenerated  
10 cellulose) are particularly suitable therefor. The  
proportion of fiber reinforcement is generally 3 to 25 %  
by weight, preferably 5 to 15 % by weight.

A further quality improvement - depending on the appli-  
cation - may be achieved by additional synthetic poly-  
15 mers, preferably soft and ductile polyamides, polyesters,  
polyolefins, ethylene/ethylacrylate/maleic anhydride  
copolymers or polyvinylpyrrolidone (PVP). The polyolefins  
are preferably low-density polyethylenes or polypropy-  
lenes. The proportion of the synthetic polymers is  
20 expediently 5 to 50 % by weight, preferably 10 to 40 % by  
weight. Crosslinkers increase the water resistance. Their  
proportion, in the casings for scalded-meat sausage and  
cooked ham, is 2 to 20 % by weight, preferably 3 to 12 %  
by weight. Preferred crosslinkers have already been  
25 mentioned under raw sausage casings. Lubricants can  
facilitate extrusion. For this purpose, the animal or  
vegetable fats or lecithins already disclosed in the  
abovementioned WO 90/05161 are especially suitable.  
Lubricants improve the peelability and likewise the water  
30 resistance. Their proportion is generally 2 to 12 % by  
weight, preferably 3 to 6 % by weight.

Fiber-free, transparent casings, in addition to the  
thermoplastic starch, expediently contain alginate,  
chitosan, extrudable cellulose derivatives (preferably  
35 cellulose acetate or cellulose propionate) and/or



proteins (preferably gelatin). The proportion of additional constituents is from 5 to 70 % by weight, preferably 20 to 50 % by weight. To improve the mechanical stability and the water resistance and resistance to boiling, the abovementioned crosslinkers can additionally be present in a proportion of from 2 to 15 % by weight, preferably 5 to 10 % by weight. The suppleness of the stretched sausage casing can be further improved by a softener, preferably glycerol or citric ester. The proportion of the added softener is 3 to 30 % by weight, preferably 5 to 20 % by weight.

A process for the production of starch-based sausage casings is likewise subject-matter of the present invention. The process comprises molding the mixture of thermoplastic starch and the remaining constituents using an extruder, preferably a single- or twin-screw extruder and a ring die attached thereto which is heated to 100 to 140°C, preferably 105 to 120°C to give a tubular casing, inflating this and stretching it in a ratio of 1:2 to 1:10, preferably 1:3 to 1:5, based on the surface area in each case. A homogeneous melt thus forms in the extruder. During stretching by blow molding, the casing is preferably inflated using air.

In a further step, an impregnation or coating can subsequently be applied internally and/or externally. It serves in particular to improve the sausage emulsion adhesion or to increase resistance to mold.

The starch-based sausage casings exhibit all of the positive properties of cellulose hydrate casings. The impregnations or coatings known from the cellulose hydrate casings are generally also suitable for the starch casings. In particular, layers can also be applied which act as a barrier for oxygen and/or water vapour. The starch casings can be adapted by this means to all important sausage types.

Production of the thermoplastic starch

100 kg of potato starch were dried in vacuo until the water content was less than 0.3 % by weight. The starch was then mixed with 50 kg of glycerol (99 % by weight pure) in a kneader at a temperature of 160 to 190°C. To abolish the helix structure, the melt produced in this process was kept for about 2 hours at a temperature of 170°C. It was then extruded and granulated. Even after relatively long storage, the starch remained virtually completely amorphous in the granules.

Example 1

To produce a raw sausage casing having fiber reinforcement,

75.0 kg of the abovedescribed granules (50 kg of starch + 25 kg of glycerol) were mixed with  
10.0 kg of cotton linters,  
10.0 kg of gelatin,  
2.5 kg of adipic acid and  
2.5 kg of sunflower seed oil,

extruded at 110 to 120°C and stretched longitudinally and transversely in the ratio of 1:8, based on the surface area. In this manner, a tube of caliber 60 (= 60 mm) was obtained, having a wall thickness of 90  $\mu$ m.

The tube was then laid flat, wound up and then gathered together to form concertinaed casings or finished to form sections tied off at one end.

In order to test the mechanical properties of the casing, it was soaked in water and subjected to a pressure test. It did not burst until a pressure of 65 to 72 kPa (bursting pressure) was reached. The static extension at 21 kPa was 65 to 75 mm.

In order to test the applicability, the casings were

filled with salami emulsion and subjected to the usual ripening process. During ripening, the casing did not detach from the emulsion, i.e. "disconnection" of the casing did not occur. The peelability of the ripened salami was evaluated as "2" (rating scale of 1 to 6; 1 = very good peelability, 6 = no longer peelable).

#### Example 2

To produce a casing for scalded-meat\ and cooked-meat sausage and cooked ham,

10            75.0 kg    of the abovedescribed granules were mixed  
                 with  
                 7.5 kg    of cotton linters,  
                 20.0 kg    of a soft, supple copolyamide,  
                 5.0 kg    of glyoxal and  
15            7.5 kg    of lecithin.

The mixture was homogenized by kneading for about half an hour at 185°C and was then extruded through a ring die for caliber 60. By blow-molding, the tubular casing was then stretched longitudinally and transversely in the ratio of 1:6 (based on the surface area). The wall thickness of the stretched tube was 85  $\mu$ m. The bursting pressure of the water-soaked casings was 72 kPa, the static extension at 21 kPa was 68 mm.

25            A water-soaked casing piece tied off at one end was then filled with meat sausage emulsion. The casing could be removed without difficulty from the conventionally scalded and smoked sausage.

#### Example 3

To produce a fiber-free, transparent sausage casing,

30            75.0 kg    of the abovedescribed granules were mixed  
                 with  
                 20.0 kg    of gelatin,  
                 10.0 kg    of chitosan

7.5 kg of glyoxal,  
5.0 kg of triethyl acetylcitrate (<sup>(R)</sup>Citroflex  
A4) and  
2.5 kg of lecithin,

5 processed in an extruder at 178°C to give a homogeneous  
melt and extruded through a ring die for caliber 75. The  
tubular casing was then stretched longitudinally and  
transversely by blow-molding in the ratio of 1:8 (based  
10 on the surface area), then laid flat and wound up. The  
wall thickness of the stretched casing was 108  $\mu$ m. The  
bursting pressure of the water-soaked casing was 30 kPa.  
The static extension at 15 kPa was 88 to 92 mm.

Sections of the tubular casing tied off at one end were  
filled with "Bierwurst" emulsion. After scalding and  
15 smoking, the casing could be peeled off easily from the  
emulsion.

#### Example 4

A fiber-free casing could also be produced with starch  
which had been plasticized with water instead of  
20 glycerol. For this purpose,

100.0 kg of potato starch were mixed with  
7.0 kg of water,  
1.0 kg of sunflower seed oil and  
0.5 kg of lecithin.

25 The mixture was melted in a kneader at 165°C and homoge-  
nized for 1 hour. The melt was then extruded and granu-  
lated.

60.0 kg of the granules thus produced were then  
mixed with  
30 10.0 kg of gelatin,  
10.0 kg of chitosan,  
10.0 kg of glycerol,  
7.5 kg of glyoxal and

5.0 kg of sunflower seed oil.

The mixture was converted into a homogeneous melt using an extruder and was extruded through a ring die for caliber 80. By blow-molding in the ratio 1:6 (based on  
5 the surface area), the tubular casing was then stretched longitudinally and transversely. The casing was then laid flat and rolled up. The wall thickness of the stretched casing was 95  $\mu\text{m}$ . The bursting pressure of the water-soaked casing was 22 kPa. The static extension at 15 kPa  
10 was 95 to 100 mm.

Casing part-pieces tied off at one end were filled with long-keeping-sausage emulsion. The sausages ripened without defect and could be easily peeled.

Patent Claims

1.           Use in sausage casings of starch which can be  
5           processed like a thermoplastic.
2.           A thermoplastic-starch-based casing for raw  
sausage, which casing, apart from thermoplastic  
starch, contains  
  
10           5 to 30 % by weight of fiber reinforcement,  
3 to 25 % by weight of protein and  
2 to 15 % by weight of crosslinker.
3.           A thermoplastic-starch-based casing for scalded-  
meat sausage and cooked ham which, apart from  
thermoplastic starch, contains 3 to 25 % by  
15           weight of a fiber reinforcement.
4.           The casing as claimed in claim 3, wherein it  
additionally contains synthetic polymers, cross-  
linkers and/or lubricants.
5.           The casing as claimed in claim 4, wherein the  
20           proportion of the synthetic polymers is 5 to 50 %  
by weight, preferably 10 to 40 % by weight, the  
proportion of the crosslinkers is 2 to 20 % by  
weight, preferably 3 to 12 % by weight and the  
25           proportion of the lubricants is 2 to 12 % by  
weight, preferably 3 to 6 % by weight.
6.           A thermoplastic-starch-based, fiber-free, trans-  
parent sausage casing which, in addition to  
thermoplastic starch, contains alginate,  
quitosan, extrudable cellulose derivatives and/or  
30           proteins in a proportion of from 5 to 70 % by  
weight.

7. The casing as claimed in claim 6, wherein it contains crosslinkers in a proportion of from 2 to 15 % by weight, preferably 5 to 10 % by weight, and/or softeners in a proportion of from 3 to 30 % by weight, preferably 5 to 20 % by weight.
8. A process for the production of sausage casings as claimed in claims 2 to 7, which comprises molding the mixture of thermoplastic starch and the remaining constituents using an extruder and a ring die attached thereto which is heated to 100 to 140°C to give a tubular casing, then inflating this and stretching it in the ratio 1:2 to 1:10, based on the surface area in each case.
9. The process as claimed in claim 8, wherein the tubular casing is stretched in the ratio of 1:3 to 1:5, based on the surface area in each case.
10. The process as claimed in claim 8 or 9, wherein an impregnation or coating is applied internally and/or externally to the stretched sausage casings.

94/KO69

WL-Dr.P.-wf

Abstract:

Sausage casings made of thermoplastic starch and process  
for the production thereof

The present invention relates to the use for sausage casings of starch which can be processed like a thermoplastic and to an extrusion process for the production thereof.